

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007106384

WPI Acc No: 1987-106381/ 198715

Electroconductive composite material - comprises polar organic polymer
substrate coated with aromatic polyvinyl sulphide polymer

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62055133	A	19870310	JP 85194689	A	19850903	198715 B
JP 94057445	B2	19940803	JP 85194689	A	19850903	199429

Priority Applications (No Type Date): JP 85194689 A 19850903

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 62055133	A		7		
-------------	---	--	---	--	--

JP 94057445	B2		7	B32B-027/30	Based on patent JP 62055133
-------------	----	--	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 62055133 A

Material comprises (A) a substrate of organic polar polymer and (B) aromatic vinylene sulphide polymer comprising units of formula (I) and having number average mol. wt. of 300-500,000 and coated on the surface of substrate. R1-R8 are each independently H, halogen or 1-12C alkyl.

(A) is pref. polyester, polyether, polyamide, polyimide, polycarbonate, PMMA, polyphenylene sulphide, PVA, acrylonitrile resin, poly(vinyl halide) or poly(vinylidene halide) in the form of film, sheet, filler or fibre and its surface has pref. surface free energy of at least 28 dynes/cm².

USE/ADVANTAGE - The substrate can be selected from relatively wide range of polymers. The electroconductive composite material has stable electroconductivity and transparency or dyeability without using expensive Au or Pd.

Derwent Class: A26; A85; E14; L03; P73; U11; X12

International Patent Class (Main): B32B-027/30

International Patent Class (Additional): C08F-238/00; C08J-007/04;

H01B-001/12

?

訂正有り
特許出願公開

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑬ 公開特許公報(A)

昭62-55133

⑭ Int. Cl.⁴

B 32 B 27/30
C 08 F 238/00
C 08 J 7/04
H 01 B 1/12

識別記号

庁内整理番号

Z-8115-4F
7167-4J
7206-4F
8222-5E

⑮ 公開 昭和62年(1987)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 導電性複合体

⑰ 特 願 昭60-194689

⑱ 出 願 昭60(1985)9月3日

⑲ 発 明 者 小 林 英 一 柏市大青田208番地28
⑲ 発 明 者 大 橋 豊 史 野田市山崎2639 栗実荘1-6
⑲ 発 明 者 宮 林 光 孝 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉑ 出 願 人 小 林 英 一 柏市大青田208番地28
㉒ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

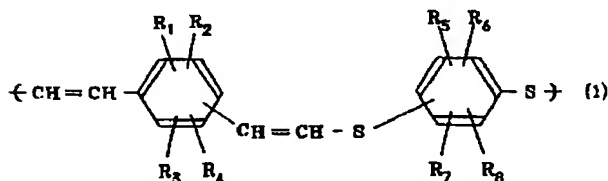
明 細 書

1. 発明の名称

導電性複合体

2. 特許請求の範囲

1) 極性有機高分子化合物を基材とし、該基材上で数平均分子量300ないし500,000の下記(1)式を繰り返し単位とする芳香族ビニレンスルフィド重合体層を形成せしめることにより複合化してなることを特徴とする導電性複合体。



($R_1 \sim R_4$, $R_5 \sim R_8$ は、水素、ハロゲン)
又は炭素数1~12のアルキル基

2) 表面自由エネルギー $\gamma_s^{(20^\circ)}$ が 30 dyne/cm^2 以上である極性有機高分子化合物を基材として用

いる特許請求の範囲1項記載の導電性複合体。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の背景

本発明は、透明性ないしは着色性と導電性のバランスにすぐれた導電性複合体に関する。

近年、電気、電子関連の機器の発展と共にプラスチックの持つ成形性、強度等の特性に加え、導電性の付与された材料に対する開発の要望が強い。

これに応えるものとして、プラスチックにカーボンブラック、金属繊維、グラファイトなどを混練することにより導電性を付与したプラスチック材料が実用化されつつある。

しかし、これらは、真黒に着色したものであったりして透明性を必要とする用途あるいは黒色以外に着色する用途には適用できない。

一方、透明性ないしは着色性を有する導電性プラスチック材料に対する要望は、光と電気の両方が関与する現象を利用した電気、電子関連の機器、システムの開発が進むにつれ、増々強いものとなっている。また、帯電防止性能を有し、かつ内部

の被包装物が透視できる包装材の開発、あるいはカラフルな色調が発現でき、かつ帯電防止性能を有するプラスチック成型用材料などの開発への要望も強いものがある。

従来、透明で導電性を有する材料としてはガラス基板上に酸化錫、酸化インジウムなどを真空蒸着した材料が使われてきた。しかし基板がガラスであることから、薄膜化、大面積化が難しく可撓性もなく機械的強度も弱いことからディスプレイなどの極く一部の用途に限られたものであった。

これらの問題点を解決するものとしてポリエステルフィルム上に酸化錫、酸化インジウム、金、パラジウムなどを真空蒸着したフィルムが開発されている。これらはその透明性と導電性のバランスにおいて、また、薄膜化、大面積化ができ、可撓性もあり、機械的強度においてすぐれた材料である。

しかし、酸化錫、酸化インジウム、金、パラジウムなどを蒸着材料として用いると、蒸着温度が高いこと、あるいは金属蒸気、無機半導体蒸気の

凝縮熱のために蒸着される高分子フィルム表面の温度が上昇することから、基材の高分子フィルムは耐熱性のすぐれた高分子フィルムに限定される。

また、金、パラジウムなどは非常に高価な材料であることから、得られる蒸着フィルムのコストは非常に高いものであった。

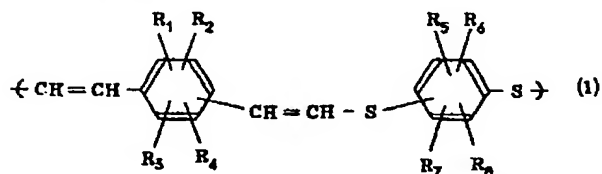
また、近年、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子の研究が盛んであるが、ポリアセチレンのように黒色で透明性、着色性に劣ったものであったり、また、これらの導電性高分子はドーパントと呼ばれる電子供与体ないしは電子受容体をドーピングが必要であるが、このドーパントと導電性高分子の複合体の安定性が悪く、長期間の空気中での使用による導電性能の低下は避けられないものであった。

(2) 発明の概要

こうした現状に鑑み、本発明者らは、高価な金、パラジウムなどを用いることなく、また、基材の高分子材料を比較的広く選択でき、安定した導電性能の発現と透明性ないしは着色性とのバランス

にすぐれた導電性複合材料の開発に鋭意努力した結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は極性有機高分子化合物を基材とし、該基材上で数平均分子量300ないし500,000の下記(1)式を繰り返し単位とする芳香族ビニレンスルフィド重合体層を形成せしめることにより複合化してなることを特徴とする導電性複合体を提供するものである。



(1)式中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素、ハロゲン、炭素数1～12のアルキル基の中から選ばれた基をあらわす。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素、炭素数1ないし5のアルキル基、ハロゲンが好ましい。

(3) 発明の具体的説明

上記(1)式を繰り返し単位とする芳香族ビニレンスルフィド重合体(以下、芳香族ビニレンスル

フィド重合体と略称する)の数平均分子量は、分子末端のエチニル基又はチオール基を金属錯体化させて、その金属を定量する方法、又は、蒸気圧浸透法(VPO)により求めることができる。本発明で用いられる芳香族ビニレンスルフィド重合体の数平均分子量は300ないし500,000、好ましくは700ないし300,000、さらに好ましくは1,000ないし100,000、とくに好ましくは2,000ないし80,000である。

芳香族ビニレンスルフィド重合体は、X線法で測定して結晶が認められる結晶性芳香族ビニレンスルフィド重合体であってもよく、また、非晶性の芳香族ビニレンスルフィド重合体であってもよい。

結晶性の芳香族ビニレンスルフィド重合体の場合、たとえば、上記(1)式の $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ が全てHである芳香族ビニレンスルフィド重合体層をポリエステル基材上に形成した場合、導電性は $10^{-5} \text{ } \Omega/\text{cm}$ となる。

また、基材に極性有機高分子化合物を用い、こ

の基材上に非晶性の芳香族ビニレンスルフィド重合体を成長させた場合においても、芳香族ビニレンスルフィド重合体層のドーピングなしでの導電率を、従来知られている有機導電性高分子に比して充分に高く発現させることができる。これに対して基材にガラス、アモルファスSi、Al結晶などを用いた場合には、基材上に複合される芳香族ビニレンスルフィド重合体層の導電率は、結晶、非晶にかかわらず、基材に極性有機高分子化合物を用いた場合に比して、はるかに低いものとなる。

本発明は、基材に極性有機高分子化合物を用いることにより基材上に複合される芳香族ビニレンスルフィド重合体層の導電率を基材にガラス、アモルファスケイ素などを用いた場合に対して改良するものである。

基材として用いられる極性有機高分子化合物としてはポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル樹脂、

ポリ(ハロゲン化ビニル)、ポリ(ハロゲン化ビニリデン)等極性基を有する有機高分子化合物が用いられる。

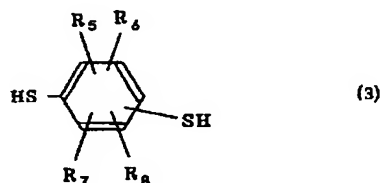
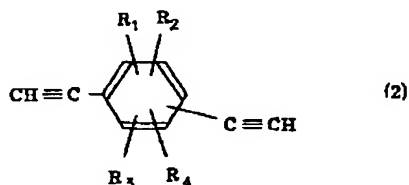
また、非極性有機高分子化合物を極性化処理したものであってもよく、また極性有機高分子化合物は基材の芳香族ビニレンスルフィドと接する面に使用されておればよい。従って、非極性有機高分子化合物で成形体を成形し、その表面を極性化合物あるいは酸素等を用いて極性化処理したものを使用することができる。

また、基材と芳香族ビニレンスルフィド重合体との接着力を充分保持するために基材の表面自由エネルギー $\gamma_s^{(20^\circ)}$ が 28 dyne/cm^2 以上、好ましくは 30 dyne/cm^2 以上、さらに好ましくは 35 dyne/cm^2 以上である基材を選択するのがよい。

ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリルなどがとくに好ましい。

基材の形状は、フィルム状、シート状、フィラ状、繊維状など目的の用途によって任意の形状が選択される。

本発明に用いる芳香族ビニレンスルフィド重合体は、下記構造式(2)及び(3)に示す構造の両モノマーの付加重合により得ることができる。



(2)、(3)式中の $R_1 \sim R_8$ は、水素、ハロゲン、炭素数1~12のアルキル基である。好ましくは水素、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲンである。

上述の構造式(2)で示される化合物としてはp-ジエチニルベンゼン、m-ジエチニルベンゼン、ジエチニルトルエンなどがある。

構造式(3)で示される化合物としては、p-ベンゼンジチオール、m-ベンゼンジチオール、4-クロル-m-ベンゼンジチオールなどがある。

反応は、構造式(2)及び(3)で示される両モノマーの混合物に活性光(可視光線、紫外線、r線、X線等の電磁波、電子線など)を照射して、あるいはベンゾイルパーオキサイドなどのラジカル発生剤を加えて、あるいは微量の酸素を存在させて行い、芳香族ビニレンスルフィド重合体を得ることができる。

反応は、 -80°C から 200°C 、好ましくは $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは -20°C から 100°C で行う。とくに、芳香族ビニレンスルフィド重合体の結晶を得るには、混合蒸着モノマー結晶の融点及び昇華温度以下の温度を選択する。

基材と芳香族ビニレンスルフィド重合体との複合は、下記の方法で実施される。

まず、結晶性の芳香族ビニレンスルフィド重合体層を基材上に形成させるのに適した方法について述べる。

上記式(2)及び(3)で示される構造式のモノマーを、同時に昇華し、基材上に混合モノマー蒸着膜を形成する。この混合モノマー蒸着膜は、良質な結晶を形成することができる。また、その結晶構造は、基材の種類によって異なることがある。この基材上の混合モノマー蒸着膜に活性光線を照射するなどして固相付加重合を行い、基材上に芳香族ビニレンスルフィド重合体の結晶層を形成させる。

基材上に複合された芳香族ビニレンスルフィド重合体の結晶のX線図は、混合モノマー蒸着膜の結晶のX線図と非常に類似のX線図を示す。

このことから、基材の種類により、芳香族ビニレンスルフィド重合体の結晶構造が異なって形成されるが、有機高分子化合物は結晶構造を導電性に有利な構造にする作用を有するものと考えられる。

また、上述と同様な方法で非晶性の芳香族ビニレンスルフィド重合体を基材上に複合させることができる。すなわち、混合蒸着モノマー結晶の融点以上の温度で固相付加重合を行ったり、あるいは

は特定の有機高分子基材を用いて上述の複合を行ったり、あるいは基材上に形成した芳香族ビニレンスルフィド重合体結晶を或る温度以上に加熱処理したり、特定波長の光を照射したりして非晶性芳香族ビニレンスルフィド重合体に相転移させる方法である。

また、基材上にスピンコート法、ブレードコート法、ディップ法、キャスト法、スプレー法などの方法により構造式(2)と(3)のモノマーの混合物の溶液を塗布した後、乾燥させ基材上に両モノマー混合物を複合させることができる。これに活性光線を照射するなどして固相付加重合を行い、やはり基材上に非晶性芳香族ビニレンスルフィド重合体を複合することができる。

本発明は、基材としてポリエステルなど透明性にすぐれた有機高分子化合物を用いることができ透明性にすぐれた導電性複合体を得るのに適している。また、極性有機高分子化合物を基材として用いることにより複合される芳香族ビニレンスルフィド重合体の導電率が高いものが得られ、かつ

可撓性、機械的強度、賦形性さらには透明性にすぐれた本発明の導電性複合体が得られるのである。

さらに、本発明の芳香族ビニレンスルフィド重合体層はその高い導電率にもかかわらず、透明性が比較的すぐれているため、包装材料として使用しても内容物を透視することができ、又カラフルな成形材としての使用も可能である。

また、上述の導電率は、ドーピング等の処理を用いずに達成されるものであり、長期間使用しても変化せず、透明性と共にその品質の安定性はすぐれたものである。

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

昇華装置にあらかじめ精製エーテルで充分洗浄したポリエチレンテレフタレートシート(密度1.455 g/cc、格子定数3.44、表面エネルギー(20℃)43.8 dyne/cm²)を基板として設置し、P-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオール粉末結晶の等モル混合物0.134 gを入れた。

排気操作により蒸着室を0.5 mmHgの真空度とした。さらに蒸着源を60℃に加熱して30秒間昇華させてポリエチレンテレフタレート基板上にP-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの混合モノマーの蒸着結晶薄膜(厚み10.4 μm)を形成した。この混合モノマー蒸着膜の結晶はX線回折において最大回折ピークを $d = 7.73 \text{ \AA}$ に有し、さらに $d = 7.5 \text{ \AA}$ 近傍、さらに3.90 Å、3.6~3.8 Åに2本、2.60 Å、1.95 Åに回折ピークを有する。第1図に最大回折ピークの高さを基準とした相対強度を示した。

こうしてポリエチレンテレフタレート基板上に得られたP-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの混合モノマー結晶薄膜を60℃に保持すると共に、高圧水銀ランプ(300 W)で紫外線を12分間にわたって照射した。紫外線照射後、メタノールで上記結晶薄膜を洗浄し残存モノマーを除去したが、91%の収率で重合していた。

かくしてPET基板上に得られたP-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの付加重合体

結晶のX線回折図は、混合モノマー蒸着結晶のX線回折図と非常に類似したものであった。

上記重合体の分子量は、銅アセチリド法で4000であった。また、上記重合体の組成をフラスコ燃焼法〔有機微量定量分析383ページ(1969)南江堂〕で硫黄を分析して求めると22.3 wt%であった。更に、PET基板上の上記重合体の導電率は、白金電極2端子法で測定したところ 4.5×10^{-5} Ω/cm であった。

また、上記PET基板上の重合体は200~500 nmに吸収を示して、色調は黄色味を帯びているものの透視できる程度に透明であった。上記重合体の拡散反射スペクトルにおいて波長500 nmにおける吸光度は0.2~0.3程度であった。

また、PET基板と上記重合体の接着力は、容易にはがれない程度に強いものであった。

実施例2

基板としてPETシートのかわりにポリアクリロニトリルシート(格子定数 5.27 \AA 、表面自由エネルギー(20℃) $= 52.3 \text{ dyne/cm}^2$)を用いた

の上記重合体の導電率は実施例1と同様にして測定したところ 1.4×10^{-6} Ω/cm であった。

ポリアクリロニトリル基板上の上記重合体の色調、透明性は、実施例1の重合体と類似であった。

又、ポリアクリロニトリル基板と上記重合体の接着力は非常に強いものであった。

実施例3

基板に、密度 1.49 g/cc 、格子定数 3.84 \AA 、表面自由エネルギー $\gamma_s^{(20^\circ\text{C})} = 44.6 \text{ dyne/cm}^2$ のポリオキシメチレンを用いた以外は、すべて実施例1と同様にして、P-ジエチルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの付加重合体を複合した。

ポリオキシメチレン基板上に蒸着したP-ジエチルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの混合モノマー蒸着膜の結晶のX線回折図を最大回折ピークの高さを基準とした相対強度で第3図に示した。

また、実施例1と同様にして上記混合モノマー蒸着膜を重合したところ収率92%で付加重合体を得たが、かくしてポリオキシメチレン基板上に

以外は、すべて実施例1と同様な方法でポリアクリロニトリルシート上に、P-ジエチルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの混合モノマー蒸着結晶薄膜(厚み 10.6 nm)を形成した。この混合モノマー蒸着膜の結晶のX線回折図を最大回折ピークの高さを基準とした相対強度で第2図に示した。PETシートを基板に用いた場合に得られるもの(第1図)と比較して大きく異なり、基板に対する依存性の強さを示している。

こうしてポリアクリロニトリル基板上に得られたP-ジエチルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの混合モノマー結晶薄膜を実施例1と同様にして重合し、90%の収率で付加重合体を得た。

かくしてポリアクリロニトリル基板上に得られた上記付加重合体の結晶のX線回折図は、やはり混合モノマー蒸着結晶のX線回折図と非常に類似したものであった。

上記重合体の分子量は、銅アセチリド法で3000であった。又、上記重合体中の硫黄は、23.8%であった。ポリアクリロニトリル基板上

得られた上記付加重合体は、まったくの非晶性であった。

上記重合体の分子量は銅アセチリド法で5000であった。又、上記重合体中の硫黄は23.7%であった。ポリオキシメチレン基板上の上記重合体の導電率は実施例1と同様にして測定したところ 3.2×10^{-8} Ω/cm であった。

また、上記ポリオキシメチレン基板上の重合体は、200~500 nmに吸収を示して、色調は黄色味をおびているものの透視できる程度に透明であった。上記重合体の拡散反射スペクトルにおいて波長500 nmにおける吸光度は0.1~0.2程度であった。

ポリオキシメチレン基板と上記付加重合体の接着力は非常に強いものであった。

比較例1

基板にガラス(アモルファス、表面自由エネルギー $\gamma_s^{(20^\circ\text{C})} = 300 \text{ dyne/cm}^2$)を用いた以外はすべて実施例1と同様にしてP-ジエチルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの付加重合体を複合

した。

ガラス基板上に蒸着したP-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオールとの混合モノマー蒸着膜の結晶のX線回折図を最大回折ピークの高さを基準とした相対強度で第4図に示した。

また、実施例1と同様にして上記混合モノマー蒸着膜を重合し収率90%で付加重合体を得た。かくしてガラス基板上に得られた上記付加重合体の結晶のX線回折図は、混合モノマー蒸着結晶のX線回折図と非常に類似したものであった。上記重合体の分子量は銅アセチリド法で3000であった。また、上記重合体中の硫黄の含量は24.0%であった。ガラス基板上の上記重合体の導電率は実施例1と同様にして測定したところ 1.5×10^{-10} Ω/cm と低いものであった。また、上記重合体の色調、透明性は実施例1の重合体と類似であった。

ガラス基板と上記付加重合体の接着力は強いものであった。

蒸着膜を重合し収率93%で付加重合体を得た。かくしてSi基板上に得られた上記付加重合体の結晶のX線回折図は、混合モノマー蒸着結晶のX線回折図と非常に類似したものであった。上記重合体の分子量は銅アセチリド法で1000であった。又、上記重合体中の硫黄の含量は17.0%であった。Si基板上の上記重合体の導電率は実施例1と同様にして測定したところ 3.2×10^{-10} Ω/cm と低いものであった。また、上記重合体の色調、透明性は実施例1重合体と類似であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第5図は、夫々、実施例1、実施例2、実施例3、比較例1及び比較例3によって基材上に形成された極性有機化合物膜のX線回折ピークの相対強度を示す図である。

特許出願人 三菱油化株式会社
小林 英一
代理人弁理士 古川 秀利
(ほか1名)

比較例2

比較例1で得られたガラス基板上に複合したジエチニルベンゼンとベンゼンジチオールとの付加重合体結晶を70℃で1時間加熱処理を行った。かくしてガラス基板上の上記重合体結晶は、X線回折図からみてまったくの非晶性重合体となった。

ガラス基板上の上記非晶性重合体の導電率は、実施例1と同様にして測定したところ、 1.4×10^{-10} Ω/cm と低いものであった。

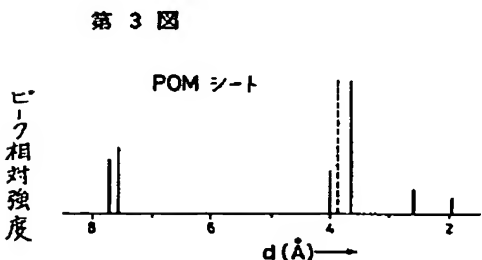
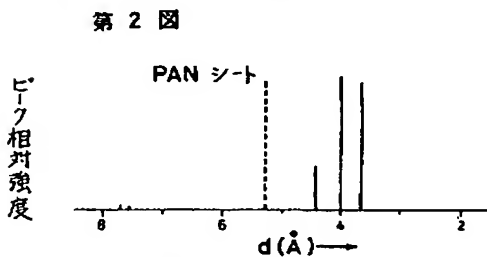
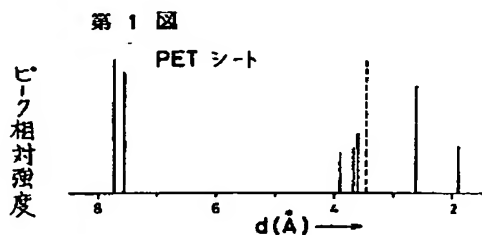
また、上記非晶性重合体の色調、透明性は、実施例4の重合体と類似であった。

比較例3

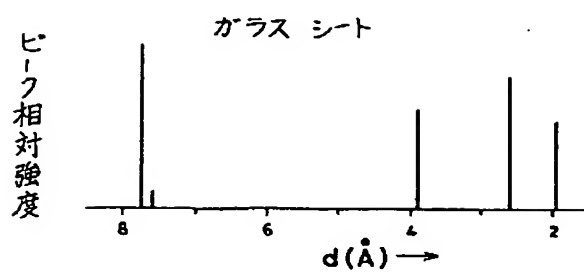
基板に、アモルファスSiを用いた以外はすべて実施例1と同様にしてP-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの付加重合体を複合した。

アモルファスSi基板上に蒸着したP-ジエチニルベンゼンとP-ベンゼンジチオールの混合モノマー蒸着膜の結晶のX線回折図を最大回折ピークの高さを基準とした相対強度で第5図に示した。

また、実施例1と同様にして上記混合モノマー



第 4 図



第 5 図

